

10/524145
524/145
Rec'd PTO 11 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/021469 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 2/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007335

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2003 (08.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 945.4 24. August 2002 (24.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENNIGE, Volker [DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). HYING, Christian [DE/DE]; Brukererstrasse 3, 46414 Rhede (DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTRIC SEPARATOR COMPRISING A SHUT-DOWN MECHANISM, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE IN LITHIUM BATTERIES

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCHER SEPARATOR MIT ABSCHALTMECHANISMUS, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG IN LITHIUM-BATTERIEN

(57) Abstract: The invention relates to electric separators for batteries, particularly lithium batteries, comprising a shut-down mechanism, and to a method for the production thereof. An electric separator is a separator, which is used in batteries and other devices, in which electrodes, e.g. while preserving ion conductivity, have to be separated from one another. Safety plays a very important roll in lithium batteries since, unlike other types of batteries (Pb, NiCd, NiMeH) that use water as a solvent for the electrolytes, lithium batteries use a combustible solvent such as organic carbonates. For this reason, it is absolutely necessary that a separator for lithium cells comprises an appropriate shut-down mechanism while, at the same time, not being permitted to melt down. To this end, an inventive electric separator is used that comprises a shut-down layer comprised of particles that melt at a desired temperature during which the pores of the separator close thereby stopping the ionic current. Due to the fact that the separator also comprises a porous inorganic (ceramic) layer on a support, the cells cannot melt through as a result of a completely melted separator.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren für Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, mit Abschaltmechanismus sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird. Die Sicherheit spielt in Lithium-Batterien eine sehr wichtige Rolle, da im Gegensatz zu anderen Batterietypen (Pb, NiCd, NiMeH) als Lösemittel für den Elektrolyten nicht Wasser sondern ein brennbares Lösemittel, wie z. B. organische Carbonate verwendet wird. Aus diesem Grund ist es unbedingt notwendig, dass ein Separator für Lithiumzellen über einen geeigneten Abschaltmechanismus (shut down) verfügt und gleichzeitig nicht Durchbrennen (melt down) kann. Diese Aufgabe wird durch einen erfindungsgemäßen elektrischen Separator gelöst, der eine Abschaltschicht aufweist, die aus Partikeln besteht, die bei einer gewünschten Temperatur schmelzen, die Poren des Separators verschließen und so den Ionenfluss unterbinden. Da der Separator außerdem, eine poröse anorganische (keramische) Schicht auf einem Träger aufweist, kann es zu einem Durchbrennen der Zellen in Folge eines vollständig geschmolzenen Separators nicht kommen.

WO 2004/021469 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Elektrischer Separator mit Abschaltmechanismus, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung in Lithium-Batterien

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren, die einen Abschaltmechanismus aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Batterien, insbesondere in Lithium-Batterien.

Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird.

Der Separator ist üblicherweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren aber für den Elektrolyten durchlässig sein. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die von Batterie-Zellen. Die Entwicklung wiederaufladbarer Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien geprägt.

Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere. Ein typischer organischer Separator besteht z. B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund.

Die heute häufig verwendeten Lithium-Batterien zeichnen sich im Vergleich zu Systemen mit wässrigen Elektrolyten, wie etwa NiCd-Batterien oder Nickel-Metallhydrid-Batterien, durch viele Vorteile, wie z. B. hohe spezifische Energiedichte, keine Selbstentladung und kein Memoryeffekt aus. Lithium-Batterien besitzen aber den Nachteil, dass sie einen brennbaren Elektrolyten enthalten, der zudem sehr heftig mit Wasser reagieren kann. Für Hochenergiebatterien, d. h. Batterien die viel Aktivmaterial enthalten, ist es deshalb sehr wichtig, dass im Falle eines Unfalls und einer damit einhergehenden Erwärmung der Zelle der Stromkreis in der Batterie unterbrochen wird. Dies erfolgt üblicherweise durch spezielle Separatoren, die aus einem Verbund aus Polypropylen(PP)-Polyethylen(PE)-PP bestehen. Ab einer bestimmten Temperatur, der Abschalttemperatur (shut down Temperatur), schmilzt das PE auf und die Poren des Separators werden verschlossen und der Stromkreis wird unterbrochen.

Nachteilig an diesen Separatoren ist die begrenzte thermische Stabilität, denn bei einer weiteren Erwärmung der Zelle schmilzt auch das Polypropylen, so dass es bei dieser Durchbrenntemperatur (melt down Temperatur) zu einem Aufschmelzen des gesamten Separators und somit zu einem großflächigen inneren Kurzschluss kommt, der häufig unter Feuerschein oder sogar Explosion zur Zerstörung der Batteriezelle führt. Nun sind zwar keramische Separatoren, wie z. B. Keramikpapiere oder Keramikvliese oder -gewebe bekannt, die den Effekt des Durchbrennens (melt down) nicht zeigen, diese zeigen leider aber auch keinen Abschalt(shut down)-Effekt, der insbesondere für Hochenergieanwendungen aber unverzichtbar ist und von Batterieherstellern gefordert wird.

Separatoren oder als Separatoren einsetzbare Membranen ohne Abschaltpartikel sind hinlänglich, z. B. aus WO 99/15262 bekannt. Aus dieser Schrift kann auch die Herstellung von Separatoren oder Membranen, die als Separatoren geeignet sind, entnommen werden. Vorzugsweise werden als poröse Träger für die erfindungsgemäßen Separatoren allerdings keine elektrisch leitfähigen Träger wie z. B. Metallgewebe eingesetzt, da es bei der Verwendung solcher Träger zu inneren Kurzschlüssen kommen kann, wenn die keramische Beschichtung des Trägers nicht vollständig ist. Erfindungsgemäße Separatoren weisen deshalb bevorzugt Träger aus nicht elektrisch leitfähigen Materialien auf.

In neuster Zeit sind hybride Separatoren entwickelt worden, die Keramiken und Polymere

aufweisen. In DE 102 08 277 wurden Separatoren basierend auf polymeren Substratmaterialien hergestellt, die eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung aufweisen. Trotz des vorhandenen polymeren Bestandteils zeigen diese Separatoren keinen Abschaltteffekt wenn bestimmte Temperaturen überschritten wurden, da vermutlich nicht alle Poren geschlossen wurden.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung Separatoren bereitzustellen, die einen geeigneten Abschaltmechanismus aufweisen und mit denen gleichzeitig ein Durchbrennen der Batteriezelle verhindert werden kann. Diese Separatoren sollten außerdem für den Einsatz in Lithium-Hochleistungs- und -hochenergiebatterien geeignet sein und deshalb eine hohe Porosität und eine möglichst geringe Dicke aufweisen und gleichzeitig mechanisch, thermisch und chemisch möglichst stabil sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Separatoren, die auf einer auf einen Träger aufgetragenen keramischen Schicht basieren, und die auf dieser keramischen Schicht eine Beschichtung mit Partikeln, die bei einer gewünschten Abschalttemperatur schmelzen, sogenannte Abschaltartikel, wie z. B. Wachs- oder Polymerpartikeln, aufweist, hervorragend zum Einsatz in Lithium-Batterien geeignet sind, da sie ein Durchbrennen der Batterie verhindern und gleichzeitig einen Abschaltmechanismus aufweisen. Je nach verwendetem Substrat können solche Separatoren außerdem flexibel und extrem dünn sein. Durch Anpassung der keramischen Partikel und der Abschaltartikel an die Dicke und Porengröße des Trägers sind Separatoren mit sehr hoher Porosität erhältlich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Separatoren mit Abschaltfunktion für Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen (keramischen), nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass auf der anorganischen Beschichtung eine mit dieser Schicht verbundene Abschaltschicht aus Partikeln, sogenannten Abschaltpartikeln, die bei einer vorgegebenen Temperatur schmelzen, vorhanden ist.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Separatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf eine poröse

anorganische Schicht eines Separators Partikel aufgebracht und fixiert werden, die eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweisen.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von
5 erfindungsgemäßen Separatoren in Batterien, insbesondere Lithiumbatterien sowie die Batterien selbst, die einen solchen erfindungsgemäßen Separator aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren, die einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, und eine
10 auf der anorganischen Beschichtung eine mit dieser Schicht verbundene Abschalterschicht aus Partikeln, sogenannten Abschaltpartikeln, die bei einer vorgegebenen Temperatur schmelzen, aufweisen, haben den Vorteil, dass sie hervorragende Sicherheitseigenschaften aufweisen. So weisen diese erfindungsgemäßen Separatoren einen Abschaltmechanismus (shut-down) Mechanismus auf, der darauf basiert, dass die Abschaltpartikel beim Erreichen einer
15 vorgegebenen Temperatur schmelzen und den Separator auf diese Weise verschließen, in dem das Material der Abschaltpartikel in die Poren des anorganischen Materials eindringt und diese verschließt. Zum sogenannten Melt-Down (Durchbrennen) kann es bei dem erfindungsgemäßen Separator dagegen nicht kommen, da auch bei höheren Temperaturen die anorganische Schicht einen großflächigen Kurzschluss innerhalb der Batterie verhindert. Die
20 erfindungsgemäßen Separatoren erfüllen also die Anforderungen nach einer von verschiedenen Batterieherstellern geforderten Sicherheitsabschaltung durch den Shut-Down in den Batteriezellen. Die anorganischen Partikel sorgen dafür, dass es niemals zu einem Melt-Down kommen kann. Somit ist sichergestellt, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

25

Durch eine geeignete Wahl der Abschaltpartikel, insbesondere der Größe der Abschaltpartikel, wird die Porosität und damit die Leistungsfähigkeit des Separators nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße verringert.

30 Auch bei einem inneren Kurzschluss, der z. B. durch einen Unfall verursacht wurde, ist der erfindungsgemäße Separator sehr sicher. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie bohren, geschieht je nach Separator folgendes: Der Polymerseparator würde an der

Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf) schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und die Reaktion gerät außer Kontrolle. Bei dem erfindungsgemäßen Separator schmelzen die polymeren Abschaltpartikel, nicht aber das anorganische Separatormaterial. Somit läuft die
5 Reaktion im Inneren der Batteriezelle nach einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Batterie ist somit deutlich sicherer als eine mit Polymerseparator. Dies kommt vor allem im mobilen Bereich zum Tragen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Separators für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien
10 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ◆ Hohe Porosität
- ◆ Ideale Porenweite
- ◆ Geringe Dicke
- ◆ Geringes Flächengewicht
- 15 ◆ Sehr gutes Benetzungsverhalten
- ◆ Hohe Sicherheit, d. h. kein melt-down aber ein shut-down-Effekt

Der erfindungsgemäße Separator und ein Verfahren zu seiner Herstellung wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

20 Der erfindungsgemäße Separator mit Abschaltfunktion für Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, zeichnet sich dadurch aus, dass auf der anorganischen Beschichtung zumindest eine mit dieser Schicht verbundene Abschaltschicht aus Partikeln, sogenannten
25 Abschaltpartikeln, die bei einer vorgegebenen Temperatur schmelzen und die Poren der anorganischen Schicht verschließen, vorhanden ist. Prinzipiell ist es möglich, dass die Abschaltschicht auf beiden Seiten des Separators vorhanden ist. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn die Abschaltschicht nur auf einer Seite des erfindungsgemäßen Separators vorhanden ist. Eine einzige Abschaltschicht ist ausreichend, eine sichere Abschaltung im
30 Bedarfsfall zu gewährleisten.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Separatoren Träger auf, die flexibel sind und

bevorzugt eine Dicke von weniger als 50 μm aufweisen. Durch die Flexibilität des Trägers wird gewährleistet, dass auch der erfindungsgemäße Separator flexibel sein kann. Solche flexiblen Separatoren sind vielseitiger einsetzbar, z. B. in sogenannten Wickelzellen. Die Dicke des Trägers hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Trägers abhängig ist.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator deshalb Träger auf, die eine Dicke von kleiner 30 μm , besonders bevorzugt kleiner 20 μm aufweisen. Um eine ausreichend hohe Leistungsfähigkeit der Batterien, insbesondere bei Lithiumionenbatterien erreichen zu können hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der erfindungsgemäße Separator einen Träger aufweist, der vorzugsweise eine Porosität von größer 50 %, bevorzugt von 50 bis 97 %, besonders bevorzugt von 60 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 % aufweist. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Vlieses (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Vlieses, also dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessungen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Polymerfasern. Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn der Träger eine Porenradienverteilung aufweist, bei der mindestens 50 % der Poren einen Porenradius von 75 bis 150 μm aufweisen.

Der poröse Träger weist vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymer-, Glas- oder Keramikfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies. Als Polymerfasern weist der Träger vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern von Polymeren auf, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Polyacrylnitril (PAN), Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin (PO), wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) oder Mischungen solcher Polyolefine. Die Polymerfasern der Träger weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 5 μm auf. Besonders bevorzugte flexible Vliese weisen ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 , vorzugsweise von 5 bis 10 g/m^2 auf.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator ein Polymervlies als Träger auf,

welches eine Dicke von kleiner 30 μm , vorzugsweise mit einer Dicke von 10 bis 20 μm aufweist. Besonders wichtig für die Verwendung in einem erfindungsgemäßen Separator ist eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies. Eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies führt in Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des erfindungsgemäßen Separators.

Der erfindungsgemäße Separator weist auf und in dem Träger eine poröse, elektrisch isolierende, anorganische, vorzugsweise keramische Beschichtung auf. Vorzugsweise weist die auf dem Träger befindliche poröse anorganische Beschichtung Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 20 bevorzugt von 0,5 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 5 μm auf. Besonders bevorzugt weist der Separator eine auf und in dem Träger befindliche poröse anorganische Beschichtung auf, die Aluminiumoxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 20 bevorzugt von 0,5 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 5 aufweist, die mit einem Oxid der Metalle Zr oder Si verklebt sind. Durch das Vorhandensein der anorganischen Beschichtung auf und in dem porösen Träger werden die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Separators deutlich verbessert. So kann etwa ein Abplatzen der anorganischen Beschichtung vom Träger vermieden werden, was zu einem fatalen Versagen des Separators führen kann.

Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich ohne Beschädigung vorzugsweise bis auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 0,5 mm biegen. Die erfindungsgemäßen Separatoren zeichnen sich außerdem dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen können. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegsbarkeit des erfindungsgemäßen Separators hat den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Veränderungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können, ohne dass dieser beschädigt wird. Die Biegsbarkeit hat zudem den Vorteil, dass mit diesem Separator kommerziell standardisierte Wickelzellen produziert werden können. Bei diesen Zellen werden die Elektroden/Separator-Lagen in standardisierter Größe miteinander spiralförmig aufgewickelt und kontaktiert.

Die erfindungsgemäß auf der anorganischen Schicht vorhandenen Abschaltpartikel können

beispielweise natürliche oder künstliche Wachse, (niedrigschmelzende) Polymere, wie z. B. Polyolefine oder Mischungen davon sein, wobei das Material der Abschaltpartikel so ausgewählt wird, das die Partikel bei der gewünschten Abschalttemperatur aufschmelzen und die Poren des Separators verschließen, so dass ein weiterer Ionenfluss verhindert wird.

5 Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator Abschaltpartikel aus Polyethylen (-wachs) auf.

Die Größe der Abschaltpartikel ist prinzipiell beliebig, solange sichergestellt ist, dass die Poren der anorganischen Schicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Separators nicht

10 verstopft werden. Vorzugsweise weisen die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer als die mittlere Porengröße (d_s) der Poren der anorganischen Schicht ist. Bevorzugt weisen die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer als der mittlere Porendurchmesser (d_s) und kleiner $5 d_s$, besonders bevorzugt kleiner $2 d_s$ beträgt. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil so ein Eindringen und Verschließen der Poren der

15 anorganischen Schicht, das eine Reduktion des Ionenflusses und damit der Leitfähigkeit des Separators und auch der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte, verhindert wird. Die Dicke der Abschaltpartikelschicht ist nur in sofern kritisch, als das eine zu dicke Schicht den Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltpartikelschicht eine Dicke (z_w) aufweisen, die von ungefähr gleich

20 der mittleren Partikelgröße der Abschaltpartikel (D_w) bis zu $10 D_w$, vorzugsweise von kleiner $2 D_w$ bis größer $1 D_w$ beträgt.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Separator eine Porosität von 30 bis 80 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei

25 mittels der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren mit Abschaltfunktion weisen vorzugsweise eine Dicke

30 von kleiner $50 \mu\text{m}$, bevorzugt kleiner $40 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt eine Dicke von 5 bis $30 \mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt eine Dicke von 15 bis $25 \mu\text{m}$ auf. Die Dicke des Separators hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität aber

auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Separators abhängig ist. Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer elektrischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Der Separator selbst weist natürlich einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf, da er selbst isolierende
5 Eigenschaften aufweisen muss. Zudem erlauben dünnere Separatoren eine erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann.

Die erfindungsgemäßen Separatoren mit Abschaltfunktion sind vorzugsweise erhältlich durch
10 ein Verfahren zur Herstellung solcher Separatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf eine poröse anorganische Schicht eines Separators ohne Abschaltfunktion Partikel als Abschaltpartikel aufgebracht und fixiert werden, die eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweisen. Prinzipiell kann jeder Separator, der eine anorganische Schicht auf einem porösen Träger aufweist, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von
15 erfindungsgemäßen Separatoren eingesetzt werden.

Die Herstellung von speziellen Separatoren bzw. Membranen, die als Separatoren in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, ist prinzipiell aus WO 99/15262 bekannt. Der dort beschriebene Einsatz von elektrisch leitfähigen Einsatzstoffen und flexiblen
20 Trägern, wie z. B. Edelstahl, kann jedoch dazu führen, dass Separatoren erhalten werden, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren gar nicht oder nur sehr beschränkt einsetzbar sind. Der Einsatz von Separatoren, die gemäß dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, hat sich bei dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Separators als besonders vorteilhaft erwiesen.

25

Die als Separator in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Separatoren werden durch Aufbringen einer Suspension, die anorganische elektrisch nicht leitende Partikel auf einen porösen, nicht elektrisch leitenden Träger und anschließendes Verfestigen der Suspension zu einer anorganischen Beschichtung auf und in dem porösen Träger erhalten.

30

Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf den Träger gebracht werden.

Der eingesetzte Träger weist vorzugsweise eine Dicke von kleiner 30 μm , bevorzugt kleiner 20 μm und besonders bevorzugt eine Dicke von 10 bis 20 μm auf. Besonders bevorzugt werden als Träger solche eingesetzt, wie sie bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Separators beschrieben wurden. Der eingesetzte poröse Träger weist also vorzugsweise gewebte oder
5 ungewebte Polymer-, Glas- oder Keramikfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies.

Bevorzugt weist der eingesetzte Träger Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 $^{\circ}\text{C}$ und eine Schmelztemperatur von größer 110 $^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Es kann
10 vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise von 1 bis 5 μm aufweisen.

Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest ein Oxid des Aluminiums, Siliziums und/oder Zirkoniums und zumindest ein Sol, der Elemente Al, Zr
15 und/oder Si auf, und wird durch Suspendieren von Partikeln zumindest eines Oxids in zumindest einem dieser Sole hergestellt. Die eingesetzten Partikel weisen bevorzugt eine mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 20 auf.

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung der Elemente Zr, Al
20 und/oder Si erhalten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein Chlorid, ein Carbonat oder eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis,
25 oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen.

In einer Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für den einsetzbaren Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen
30 Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die

zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolysierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf Naturfaservliesen bzw. mit polymeren Sol vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

10

In einer weiteren Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für einen im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolysierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe, der hydrolysierbaren Verbindung, hydrolysiert wird. Eine bis zu 10fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolysierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolysierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

30

Zur Herstellung dieser Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder

Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolysierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden.

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus DE 101 42 622 und in ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Separators übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen bzw. Separatoren erhalten werden, die Fehler (wie z. B. Löcher oder Risse) aufweisen und damit unbrauchbar sind.

Es wurde gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Trägermaterialien, insbesondere die Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind

aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Vernetzungsverhalten an das verwendete Vlies anzupassen.

Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der keramischen Komponenten auf dem und in einem polymeren Vliesmaterial führt. Solche guten Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Vliese, die Polymerfasern aufweisen, mittels Suspensionen beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Suspension als Metalloxid-Partikel Aluminiumoxidpartikel eingesetzt, die bevorzugt eine mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 20 aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente (Partikel) das 1 bis 250-fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50fache des eingesetzten Sols.

Aluminiumoxid-Partikel im Bereich der bevorzugten Partikelgrößen werden beispielweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen *MZS 3 und MZS1* und von der Firma AlCoA unter der Bezeichnung CT3000 SG, CL3000 SG, CT1200 SG, CT800SG und HVA SG angeboten.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Oxidpartikeln unter Umständen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr breite Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt Metalloxidpartikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten und Hydroklassieren klassiert wurden.

Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern bzw. -vliesen als Substrat, aber auch zur Verbesserung der Haftung der später aufzubringenden Abschaltpartikel, kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane, wie z. B. die Degussa-Silane GLYMO, MEMO, AMEO, VTEO oder Silfin, beizufügen. Das Beifügen von Haftvermittlern ist dabei bei Suspensionen

auf Basis polymerer Sole bevorzugt. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidyl-funktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane und für Polyacrylnitril kann man auch Glycidylfunktionalisierte Silane einsetzen. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Die Haftvermittler müssen dabei so ausgewählt werden, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des als Substrat eingesetzten Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Als Haftvermittler sind insbesondere die in Tabelle 1 aufgeführten Silane einsetzbar. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen sehr viel weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in m^2g^{-1}) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in m^2g^{-1}) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis $400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ liegt.

Die nachfolgende Tabelle 1 enthält einen beispielhaften Überblick über einsetzbare Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Tabelle 1

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl Methacryl	GLYMO MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl Vinyl	MEMO VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino Vinyl Methacryl	AMEO, AMMO VTMO, VTEO, Silfin MEMO

Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

5 GLYMO = 3-Glycidyloxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

10 VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die oben genannten Haftvermittler in einem vorgeschalteten Schritt auf das Substrat, insbesondere das Polymervlies aufgebracht. Hierzu werden die Haftvermittler in einem geeigneten Lösemittel, wie z. B. Ethanol gelöst. Diese Lösung kann auch noch eine geringe Menge an Wasser, vorzugsweise die 0,5 bis 10fache Menge bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Gruppe, und kleine Mengen einer Säure, wie z. B. HCl oder HNO₃, als Katalysator für die Hydrolyse und Kondensation der Si-OR-Gruppen enthalten. Durch die bekannten Techniken, wie z. B. Aufsprühen, Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen wird diese Lösung auf das Substrat aufgebracht und der Haftvermittler durch eine Temperaturbehandlung bei 50 bis maximal 350 °C auf dem Substrat fixiert. Erst nach dem Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt bei dieser Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens das Aufbringen und Verfestigen der Suspension.

Durch das Aufbringen eines Haftvermittlers vor dem eigentlichen Aufbringen der Suspension kann das Haftverhalten der Substrate insbesondere gegenüber wässrigen, partikulären Solen verbessert werden, weshalb insbesondere so vorbehandelte Substrate mit Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol erfindungsgemäß beschichtet werden können. Diese Vorgehensweise des Aufbringens eines Haftvermittlers bedeutet aber auch, dass das Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Membran um einen Zwischen- bzw. Vorbehandlungsschritt erweitert werden muss. Dies ist machbar allerdings auch aufwendiger als die Verwendung von angepassten Solen denen Haftvermittler beigegeben wurden, hat aber auch den Vorteil, dass auch beim Einsatz von Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen bessere Ergebnisse erzielt werden.

Die durch die Beschichtungen auf und im Träger vorhandene Suspension kann z. B. durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximal Temperatur durch das Trägermaterial vorgegeben wird, ist diese entsprechend anzupassen. So wird je nach Ausführungsvariante des Verfahrens die auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 200 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 200 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 min.

Das Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

Das Verfahren zur Herstellung von im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren kann z. B. so durchgeführt werden, dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen durchläuft und der so hergestellte Separator auf einer zweiten Rolle aufgerollt

wird. Auf diese Weise ist es möglich, den Separator im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

- 5 Die so hergestellten Separatoren oder aber auf andere Arten hergestellte Separatoren weisen, wenn sie nicht unter Verwendung eines Haftvermittlers hergestellt wurden, häufig anorganische Beschichtungen auf, die einen sehr hydrophilen Charakter haben. Um eine gute Haftung und gleichmäßige Verteilung der Abschaltpartikel in der Abschaltsschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Schichten zu erreichen, sind mehrere Varianten möglich.

10

- In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren dienen können, wird beispielsweise in
- 15 WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Schicht durch Behandlung mit Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilanen, wie sie z. B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z. B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363*),
- 20 unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für poröse stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, welche z. B. nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, angewendet werden. Zu diesem Zweck wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff (Membran oder Separator) mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser,
- 25 welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder Salzsäure, auf einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. an Alkohol am Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser am Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das
- 30 Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z. B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute

Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyltriethoxysilan oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 25 bis 100 °C beschleunigt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel auch mit anderen Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der in Tabelle 1 genannten Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d. h. dass die poröse anorganische Schicht mit einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird. Insbesondere kann die Behandlung in der Weise erfolgen, dass bei der Herstellung des Separators wie oben beschrieben Haftvermittler eingesetzt werden.

Die Schicht aus Abschaltpartikeln wird vorzugsweise durch Aufbringen einer Suspension von Abschaltpartikeln in einem Suspensionsmittel, ausgewählt aus einem Sol, Wasser oder Lösemittel, wie z. B. Alkohol, Kohlenwasserstoffe, Ether oder Ketone oder einem Lösemittelgemisch. Die Partikelgröße der in der Suspension vorliegenden Abschaltpartikel ist prinzipiell beliebig. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn in der Suspension Abschaltpartikel mit einer mittleren Partikelgröße (D_w) größer der mittleren Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht (d_s) vorliegen, da so sichergestellt wird, dass die Poren der anorganischen Schicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Separators nicht durch Abschaltpartikel verstopft werden. Bevorzugt weisen die eingesetzten Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer als der mittlere Porendurchmesser (d_s) und kleiner 5 d_s , besonders bevorzugt kleiner 2 d_s beträgt.

Bevorzugt wird als Lösemittel für die Dispersion Wasser verwendet. Diese wässrige Dispersionen werden auf einen Polymer- bzw. Wachsgehalt von 1 bis 60, bevorzugt von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% eingestellt. Bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel lassen sich sehr einfach bevorzugte mittlere Partikelgrößen von 1 bis

10 μm in der Dispersion erhalten, wie sie für die erfindungsgemäßen Separatoren sehr gut geeignet sind.

Wird ein nicht-wässriges Lösemittel zur Herstellung der Wachs- oder Polymerdispersion
5 verwendet, so lassen sich bevorzugt mittlere Partikelgrößen in der Dispersion von kleiner 1 μm erhalten. Auch Mischungen von nicht-wässrigen Lösemitteln mit Wasser können eingesetzt werden.

Sollte es gewünscht sein Abschaltpartikel einzusetzen, die eine Partikelgröße kleiner der
10 Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht aufweisen, so muss vermieden werden, dass die Partikel in die Poren der porösen anorganischen Schicht eindringen. Gründe für den Einsatz solcher Partikel können z. B. in großen Preisunterschieden aber auch in der Verfügbarkeit solcher Partikel liegen. Eine Möglichkeit das Eindringen der Abschaltpartikel in
15 die Poren der porösen anorganischen Schicht zu verhindern besteht darin, die Viskosität der Suspension so einzustellen, dass in Abwesenheit von äußeren Scherkräften kein Eindringen der Suspension in die Poren der anorganischen Schicht erfolgt. Eine solch hohe Viskosität der Suspension kann z. B. dadurch erreicht werden, dass der Suspension Hilfsstoffe, die das Fließverhalten beeinflussen, wie z. B. Kieselsäuren (Aerosil, Degussa) hinzugefügt werden. Beim Einsatz von Hilfsstoffen wie z. B. Aerosil 200 ist häufig ein Anteil von 0,1 bis 10
20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Suspension, schon ausreichend um eine genügend hohe Viskosität der Suspension zu erzielen. Der Anteil an Hilfsstoffen kann jeweils durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzte Abschaltpartikel aufweisende Suspension
25 Haftvermittler aufweist. Eine solche Haftvermittler aufweisende Suspension kann direkt auf einen Separator aufgebracht werden, auch wenn dieser nicht vor dem Aufbringen hydrophobiert wurde. Natürlich kann eine Haftvermittler aufweisende Suspension auch auf einen hydrophobierten Separator oder auf einen Separator, bei dessen Herstellung ein Haftvermittler eingesetzt wurde, aufgebracht werden. Als Haftvermittler in der
30 Abschaltpartikel aufweisenden Suspension werden vorzugsweise Silane eingesetzt, die Amino-, Vinyl- oder Methacrylseitengruppen aufweisen. Solche Silane sind z. B. von der Degussa als reine Produkte oder als wässrige Lösungen des hydrolisierten Silans unter z. B. der

Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich. Ein Anteil von maximal 10 Gew.-% an Haftvermittler hat sich als ausreichend für die Sicherstellung einer genügend großen Haftung der Abschaltpartikel an der porösen anorganischen Schicht herausgestellt. Vorzugsweise weisen Haftvermittler aufweisende Suspensionen von Abschaltpartikeln von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 7,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 5 Gew.-% an Haftvermittler bezogen auf die Suspension auf.

Als Abschaltpartikel können alle Partikel eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material der Partikel wird dabei entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft solche Abschaltpartikel einzusetzen, die ausgewählt sind aus Partikeln aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen. Besonders bevorzugt werden als Abschaltpartikel Partikel aus Polypropylen- oder Polyethylenwachs eingesetzt.

15

Das Aufbringen der die Abschaltpartikel aufweisenden Suspension kann durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf die poröse anorganische Schicht erfolgen. Die Abschaltschicht wird vorzugsweise dadurch erhalten, dass die aufgebrachte Suspension bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100 °C, vorzugsweise von 40 bis 60 °C getrocknet wird. Die Trocknung muss so durchgeführt werden, dass die Abschaltpartikel nicht schmelzen.

20

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur, so dass ein Anschmelzen der Partikel ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die Abschaltpartikel besonders gut an der porösen, anorganischen Schicht haften.

25

Das Aufbringen der Suspension mit anschließendem Trocknen sowie ein eventuelles Erwärmen über die Glasübergangstemperatur kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich durchgeführt werden. Wird ein flexibler Separator als Ausgangsmaterial eingesetzt, so kann dieser wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls

30

Erwärmungsapparatur geführt und anschließend wieder aufgerollt werden.

Die erfindungsgemäßen Separatoren bzw. die erfindungsgemäß hergestellten Separatoren können insbesondere als Separator in Batterien, insbesondere als Separator in Lithiumbatterien, vorzugsweise Lithium-Hochleistungs- und Hochenergiebatterien eingesetzt werden. Solche Lithium-Batterien können als Elektrolyten Lithiumsalze mit großen Anionen in Carbonaten als Lösemittel auf. Geeignete Lithiumsalze sind z. B. LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 oder LiPF_6 , wobei LiPF_6 besonders bevorzugt ist. Als Lösemittel geeignete organische Carbonate sind z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat oder Diethylcarbonat oder Mischungen davon.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Batterien, insbesondere Lithium-Batterien die einen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Separator aufweisen.

Die vorliegende Erfindung wird durch Figuren Fig. 1 bis Fig. 6 näher erläutert, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Die Figuren Fig. 1 und Fig. 2 zeigen in unterschiedlichen Vergrößerungen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) eines herkömmlichen Separators, der auf der anorganischen Schicht keine Abschaltpartikel aufweist (Vergleichsbeispiel 1).

Die Figuren Fig. 3 und Fig. 4 zeigen in unterschiedlichen Vergrößerungen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Separators mit Abschaltfunktion. Sehr gut sind die Abschaltpartikel auf der Oberfläche zu erkennen.

Die Figuren Fig. 5 und Fig. 6 zeigen in unterschiedlichen Vergrößerungen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Separators mit Abschaltfunktion, der bei 150 °C getempert wurde. Es ist sehr gut die durch die verlaufenen Abschaltpartikel gebildete Oberfläche zu erkennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Vergleichsbeispiel 1: S450PET-Separator ohne Abschaltfunktion

- 5 Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Hersteller aller Dynasilane: Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Hersteller beider Aluminiumoxide: Martinswerke) suspendiert. Dieser Schlicker wird für
10 mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

- Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30 μm und einem Flächengewicht von etwa 20 g/m^2 wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T =
15 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze, die sich gegenläufig zur Bandrichtung (Bewegungsrichtung des Vlieses) bewegt auf das Vlies aufgewalzt. Das Vlies läuft anschließend durch einen Ofen, der die angegebene Temperatur aufweist. In den nachfolgenden Versuchen wird die gleiche Methode bzw. Anordnung zur Beschichtung verwendet. Man erhält am Ende einen Separator mit einer
20 mittleren Porenweite von 450 nm und einer Dicke von ca. 50 μm . Die Gurley-Zahl beträgt etwa 6. Fig. 1 zeigt einen solchen Separator ohne Abschaltfunktion.

- Dieser Separator wird mit Elektrolyt (LiPF_6 in einem 1:1-Gemisch aus EC/DMC) getränkt. Der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Flächenwiderstand liegt bei 5 Ωcm^2 . Wird der
25 Separator vor dem Tränken mit Elektrolyt auf 150 °C aufgeheizt so wird ebenfalls ein Flächenwiderstand von ca. 5 Ωcm^2 erhalten.

Vergleichsbeispiel 2: Li-Ionen-Batterie mit hybridem keramischen Separator ohne Abschaltfunktion

- 30 Ein gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellter S450PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat, eingebaut [LiCoO_2 // S-

450-PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF₆ // Graphit]. Es wurde das Lade- und Entladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigt nach etwa 250 Zyklen (Laden/Entladen mit C/5) nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200.-ten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

5

Diese Batterie wird über die äußeren Kontakte kurzgeschlossen. Aufgrund des großen Stromes der jetzt fließt und des Innenwiderstands des Separators kommt es zu einer sehr starken Erwärmung der Zelle auf über 200 °C. Aufgrund der keramischen Natur des Separators kommt es aber zu keinem melt-down, durch welchen sich die Temperatur weiter erhöhen würde und

10 die Zelle unter Umständen explodieren könnte. Am Ende ist die Zelle vollständig entladen.

Beispiel 1: S450PET-Separator mit Abschaltfunktion

Eine wässrige Dispersion von PE-Wachs (Vestowax A616, Firma Degussa) mit einer mittleren Partikelgröße von 5 µm wird hergestellt. Die Dispersion wird auf einen Massengehalt von

15 20 Gew.-% eingestellt. Zu dieser Dispersion gibt man 1 % des Dynasilans 2907 und rührt die Dispersion für eine Stunde.

Der 50 µm dicke Separator aus Vergleichsbeispiel 1 wird mit dieser Dispersion nach dem ebenfalls in Beispiel 1 genannten Beschichtungsverfahren kontinuierlich beschichtet. Die Trocknung erfolgt jetzt aber nur bei 60 °C. Fig. 3 zeigt ein Bild eines solchen mit PE-Wachs

20 beschichteten Separators. Die PE-Wachs-Partikel sind in Fig. 4 sehr deutlich zu erkennen.

Dieser Separator wird mit Elektrolyt (LiPF₆ in einem 1:1-Gemisch aus EC/DMC) getränkt. Der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Flächenwiderstand liegt bei 5 Ωcm². Wird der Separator vor dem Tränken mit Elektrolyt auf 150 °C aufgeheizt so wird jetzt ein

25 Flächenwiderstand von größer 500 Ωcm² erhalten. Fig. 5 zeigt ein Bild eines bei 150 °C getemperten Separator mit Abschaltfunktion. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wachspartikel geschmolzen sind und die Schmelze die Poren der Keramikschicht verschlossen haben.30

Beispiel 2: Herstellung eines S750PET-Separators

Zu 130 g Wasser und 30 g Ethanol werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO

(Hersteller aller Dynasilane: Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann 260 g CL3000 SG (Hersteller: AlCoA) suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust
5 kommt. Vor dem Beschichten wird dieser Schlicker über ein 20 µm-Sieb filtriert um den Grobkornanteil zu entfernen.

Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 15 µm und einem Flächengewicht von etwa 6 g/m² wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T =
10 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 755 nm und einer Dicke von 30 µm. Die Gurley-Zahl beträgt etwa 3.

Eine wässrige Dispersion von PE-Wachs (Vestowax A616, Firma Degussa) mit einer mittleren Partikelgröße von 5 µm wird hergestellt. Die Dispersion wird auf einen Massengehalt von 20
15 Gew.-% eingestellt. Zu dieser Dispersion gibt man 1 % des Dynasilans 2926 und rührt die Dispersion für eine Stunde.

Der 30 µm dicke Separator ohne Abschaltfunktion wird mit dieser Dispersion nach dem oben beschriebenen Beschichtungsverfahren kontinuierlich beschichtet. Die Trocknung erfolgt jetzt
20 aber nur bei 60 °C.

Dieser Separator mit Abschaltfunktion wird mit Elektrolyt (LiPF₆ in einem 1 : 1-Gemisch aus EC/DMC) getränkt. Der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Flächenwiderstand liegt bei 2 Ωcm². Wird der Separator vor dem Tränken mit Elektrolyt auf 150 °C aufgeheizt, so wird
25 jetzt ein Flächenwiderstand von größer 500 Ωcm² erhalten.

Beispiel 3: Herstellung eines S850PET-Separators

Zu 145 g Wasser und 15 g Ethanol werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO
30 (Hersteller aller Dynasilane: Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann 280 g HVA SG (Hersteller: AlCoA) suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das

Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt. Vor dem Beschichten wird dieser Schlicker über ein 15 µm-Sieb filtriert um den Grobkornanteil zu entfernen.

- 5 Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 15 µm und einem Flächengewicht von etwa 6 g/m² wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T = 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 865 nm und einer Dicke von 30 µm. Die Gurley-Zahl beträgt etwa 2.
- 10 Eine wässrige Dispersion von PE-Wachs (Vestowax A616, Firma Degussa) mit einer mittleren Partikelgröße von 5 µm wird hergestellt. Die Dispersion wird auf einen Massengehalt von 20 Gew.-% eingestellt. Zu dieser Dispersion gibt man unter kräftigem Rühren 1 % des Dynasilans AMEO in Form einer 50%igen Lösung in Ethanol und rührt die Dispersion für eine Stunde.
- 15 Der 30 µm dicke Separator ohne Abschaltfunktion wird mit dieser Dispersion nach dem oben beschriebenen Beschichtungsverfahren kontinuierlich beschichtet. Die Trocknung erfolgt jetzt aber nur bei 60 °C.
- 20 Dieser Separator mit Abschaltfunktion wird mit Elektrolyt (LiPF₆ in einem 1:1-Gemisch aus EC/DMC) getränkt. Der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Flächenwiderstand liegt bei 1,5 Ωcm². Wird der Separator vor dem Tränken mit Elektrolyt auf 150 °C aufgeheizt so wird jetzt ein Flächenwiderstand von größer 500 Ωcm² erhalten.
- 25 **Beispiel 4: Li-Ionen-Batterie mit hybridem keramischem Separator**
- Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter S450PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO₂, einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF₆ in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat, eingebaut [LiCoO₂ // S-450-PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF₆ // Graphit]. Es wurde das Lade- und Entladeverhalten dieser
- 30 Batterie überprüft. Die Batterie zeigt nach etwa 250 Zyklen (Laden/Entladen mit C/5) nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200.-ten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

Wir diese Batterie aber mit C (ca. 3 mA/cm²) entladen, so lässt sich bei diesen hohen Strömen nicht die gesamte Kapazität entladen. Dies ist auf den noch zu hohen Innenwiderstand zurückzuführen.

- 5 Diese Batterie wird über die äußeren Kontakte kurzgeschlossen. Aufgrund des großen Stromes der jetzt fließt und des Innenwiderstands des Separators kommt es zu einer starken Erwärmung der Zelle auf über 120 °C. Bei 120 °C schmilzt dann aber das PE-Wachs, worauf der Ionenstrom praktisch vollständig zusammenbricht und die Zelle sich langsam wieder auf Umgebungstemperatur abkühlt. Die Batterie ist jetzt in einem sicheren Zustand.

10

Beispiel 5: Li-Ionen-Batterie mit hybridem keramischen Separator

- Ein gemäß Beispiel 3 hergestellter S850PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO₂, einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF₆ in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat, eingebaut [LiCoO₂ // S-450-
15 PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF₆ // Graphit]. Es wurde das Lade- und Entladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigt nach etwa 250 Zyklen (Laden/Entladen mit C/5) nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200.-ten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

- 20 Wir diese Batterie mit C (ca. 3 mA/cm²) entladen, so lässt sich bei diesen hohen Strömen praktisch die gesamte Kapazität der Batterie entladen. Dies ist auf die im Vergleich zu Beispiel 4 höhere Porosität, geringere Dicke größere Porengröße und damit verbunden geringerem Innenwiderstand zurückzuführen. Dieser Separator ist also für eine Hochstrombatterie besonders gut geeignet.

25

- Durch diese Batterie hindurch wird ein Eisennagel geschlagen und die Elektroden werden damit auch kurzgeschlossen. Auch jetzt kommt es zu einer starken Erwärmung, wobei bei 120 °C die Wachspartikel schmelzen und die Poren verschließen, so dass der Ionenstrom praktisch unterbunden wird. An der Kontaktfläche Nagel-Separator hat sich aber die
30 Temperatur auf über 150 °C erwärmt. Aufgrund der keramischen Natur des Separators bleibt dieser Bereich intakt und es kommt zu keinem melt-down. Die Zelle ist in einem sicheren Zustand und kühlt sich wieder auf Raumtemperatur ab.

Patentansprüche:

1. Separator mit Abschaltfunktion für Lithium-Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass auf der anorganischen Beschichtung eine mit dieser Schicht verbundene Abschaltschicht aus Partikeln, sogenannten Abschaltpartikeln, die bei einer vorgegebenen Temperatur schmelzen und die Poren der anorganischen Schicht schließen, vorhanden ist.
- 10 2. Separator gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger flexibel ist und eine Dicke von weniger als 50 µm aufweist.
- 15 3. Separator gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern aufweist.
- 20 4. Separator nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger ein Polymervlies ist.
- 25 5. Separator nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Polymerfasern, ausgewählt sind aus Fasern von Polyacrylnitril, Polyester und/oder Polyolefin.
- 30 6. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger eine Dicke kleiner 30 µm aufweist.
7. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die auf dem Träger befindliche poröse anorganische Beschichtung Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist.

- 5 8. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) aufweisen, die größer als die
mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen anorganischen Schicht ist.
- 10 9. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abschaltpartikelschicht eine Dicke (z_w) aufweist, die von ungefähr gleich der
mittleren Partikelgröße der Abschaltpartikel (D_w) bis zu 10 mal der Partikelgröße D_w
beträgt.
- 15 10. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abschaltpartikel ausgewählt sind aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen
oder künstlichen Wachsen.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines Separators mit Abschaltfunktion,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf eine poröse anorganische Schicht eines Separators Partikel aufgebracht und fixiert
werden, die eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweisen.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wird.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel

hydrophobiert wird.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel mit einem Haftvermittler behandelt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die poröse anorganische Schicht durch Verwendung eines polymeren Sols, welches ein Silan als Haftvermittler für die später aufzubringenden Abschaltpartikel aufweist, hergestellt wird.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht aus Abschaltpartikeln durch Aufbringen einer Suspension von Abschaltpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße größer der mittleren Porengröße der Separatorschicht in einem Suspensionsmittel, ausgewählt aus einem Sol, Wasser oder Alkoholen erzeugt wird.
20
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension einen Haftvermittler aufweist.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Haftvermittler ausgewählt wird aus der Reihe der hydrolisierten oder nicht hydrolisierten funktionalisierten Alkytrialkoxysilane.
- 30 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln,

Aufstreichen, Tauchen, Spritzen, Sprühen oder Aufgießen auf die poröse anorganische Schicht gebracht wird.

20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 16 bis 19,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Schicht dadurch erhalten wird, dass die aufgebrachte Suspension bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100 °C getrocknet wird.

21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 20,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glasatemperatur, so dass ein Anschmelzen der Partikel ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert werden.

15

22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Abschaltartikel solche eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus Partikeln aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen.

20

23. Verfahren nach Anspruch 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Abschaltartikel Partikel aus Polyethylenwachs eingesetzt werden.

25 24. Verwendung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 als Separator in Lithiumbatterien.

25. Batterie, einen Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 aufweisend.

Best Available Copy



Fig. 1

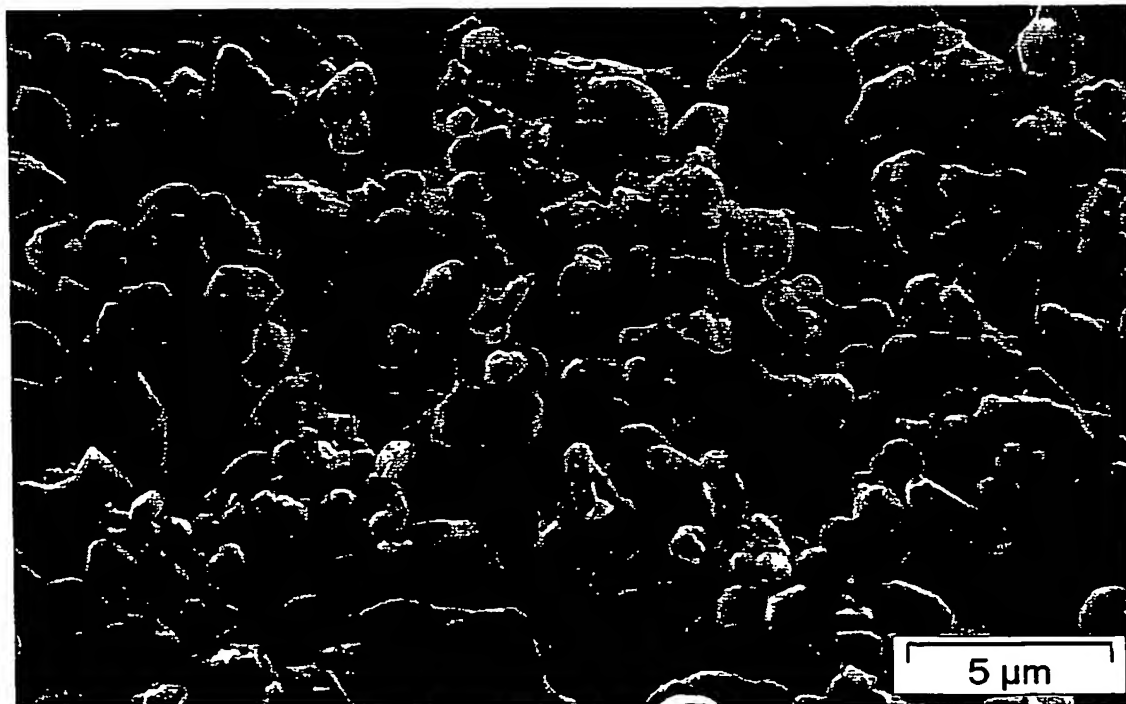


Fig. 2

Best Available Copy



Fig. 3

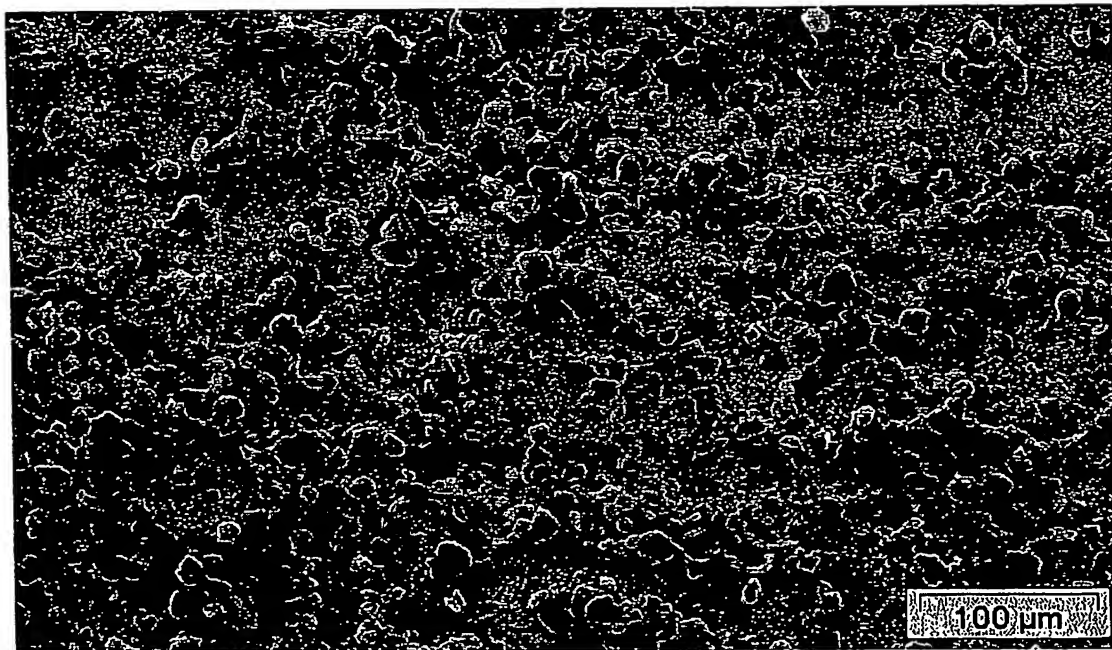
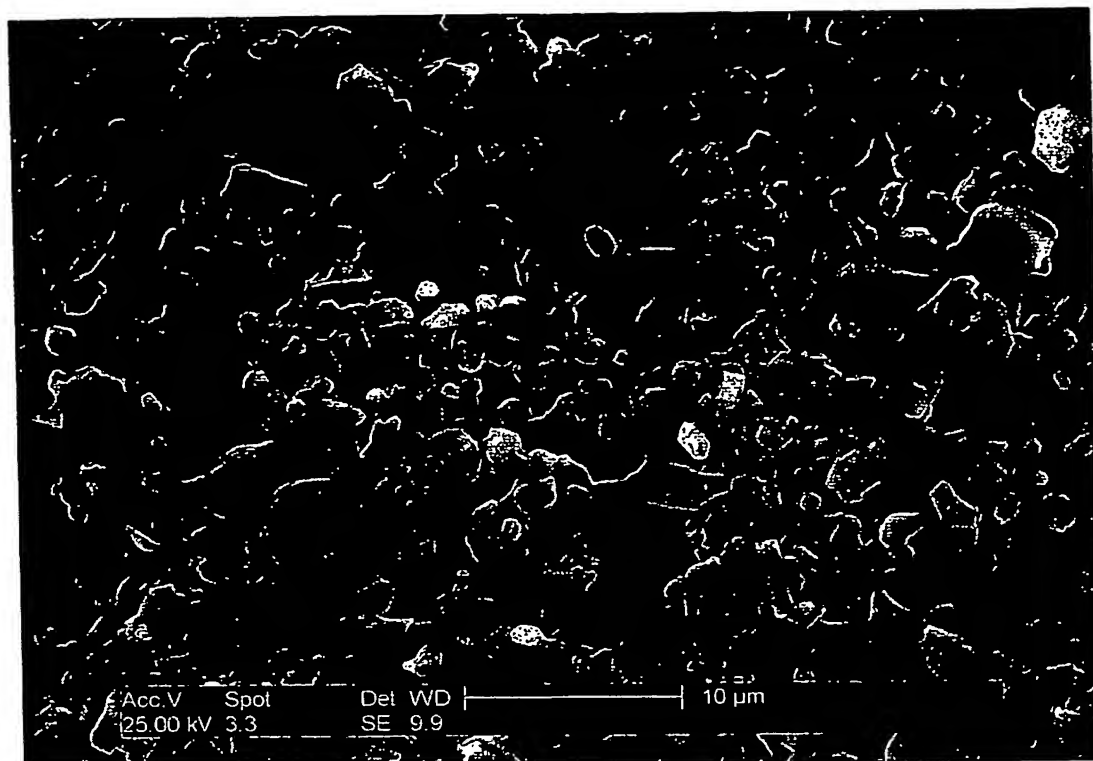


Fig. 4



Best Available Copy

Fig. 5

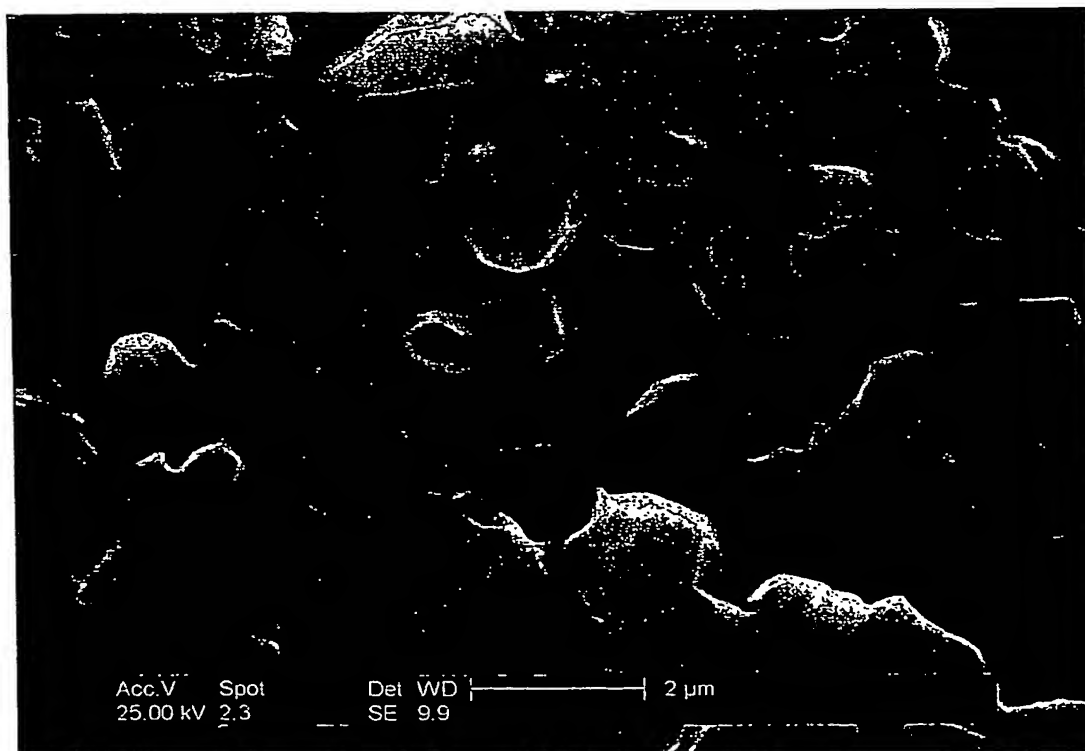


Fig. 6